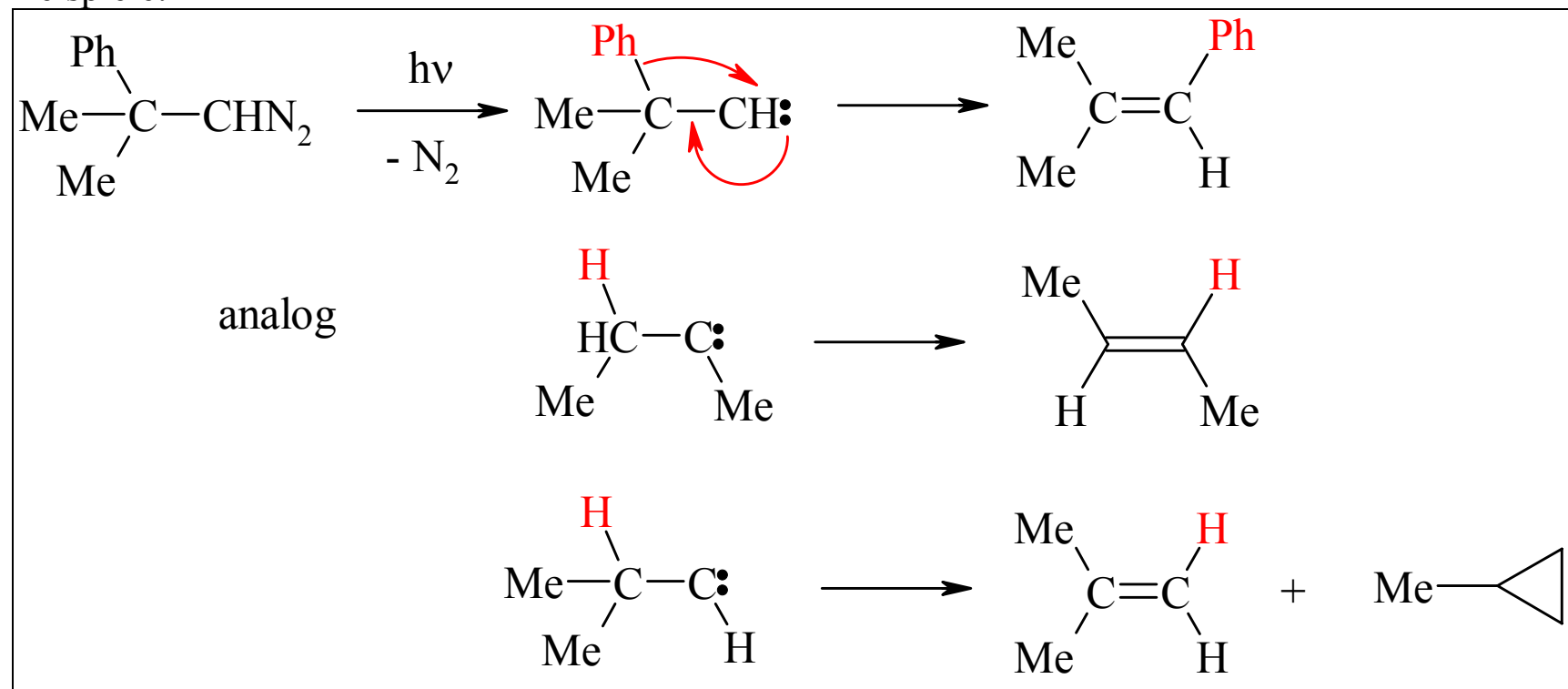


### 5.3 Umlagerungsreaktionen

Umlagerungen von Carbenen sind häufig.

Sie können als intramolekulare Varianten von Einschleifungs- und Additions-Reaktionen betrachtet werden.

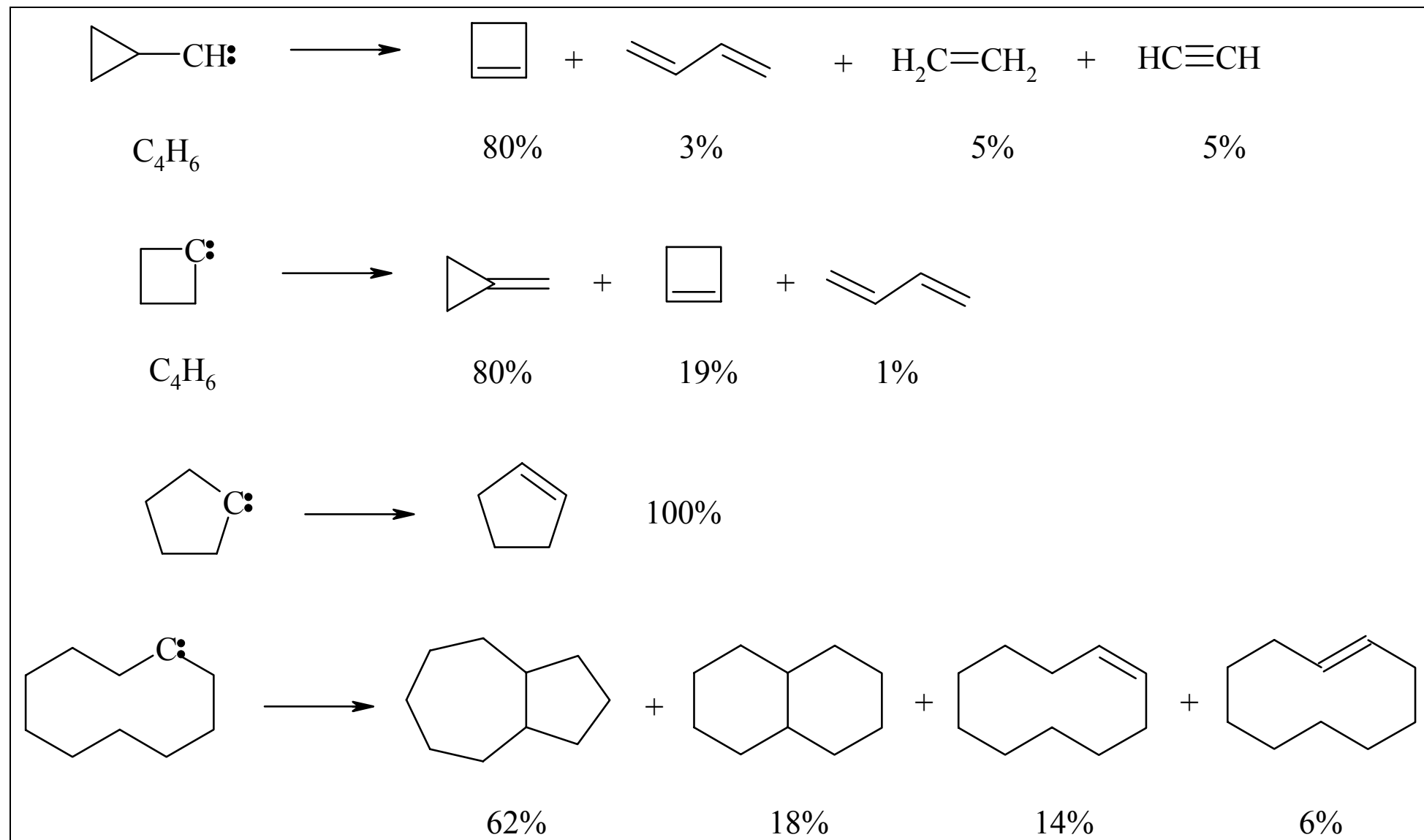
Beispiele:



**Wanderungstendenz: H > Aryl > Alkyl**

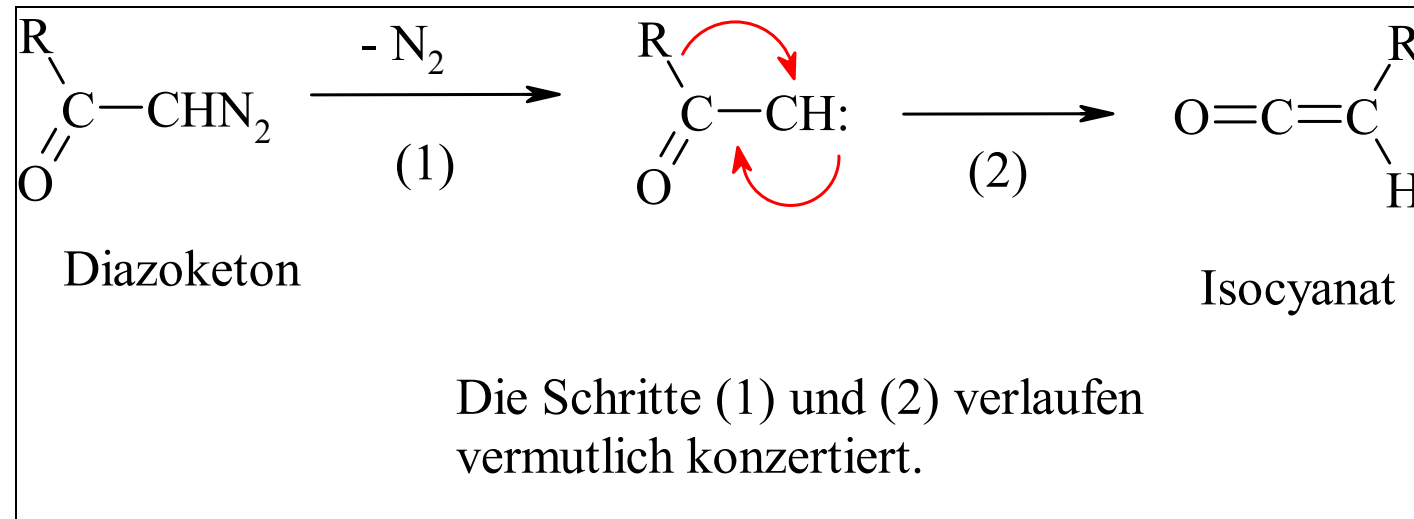
(Carbenium-Ionen: Aryl > Alkyl > H)

Bei **cyclischen Carbenen** entstehen häufig verschiedene Umlagerungsprodukte, z.B.



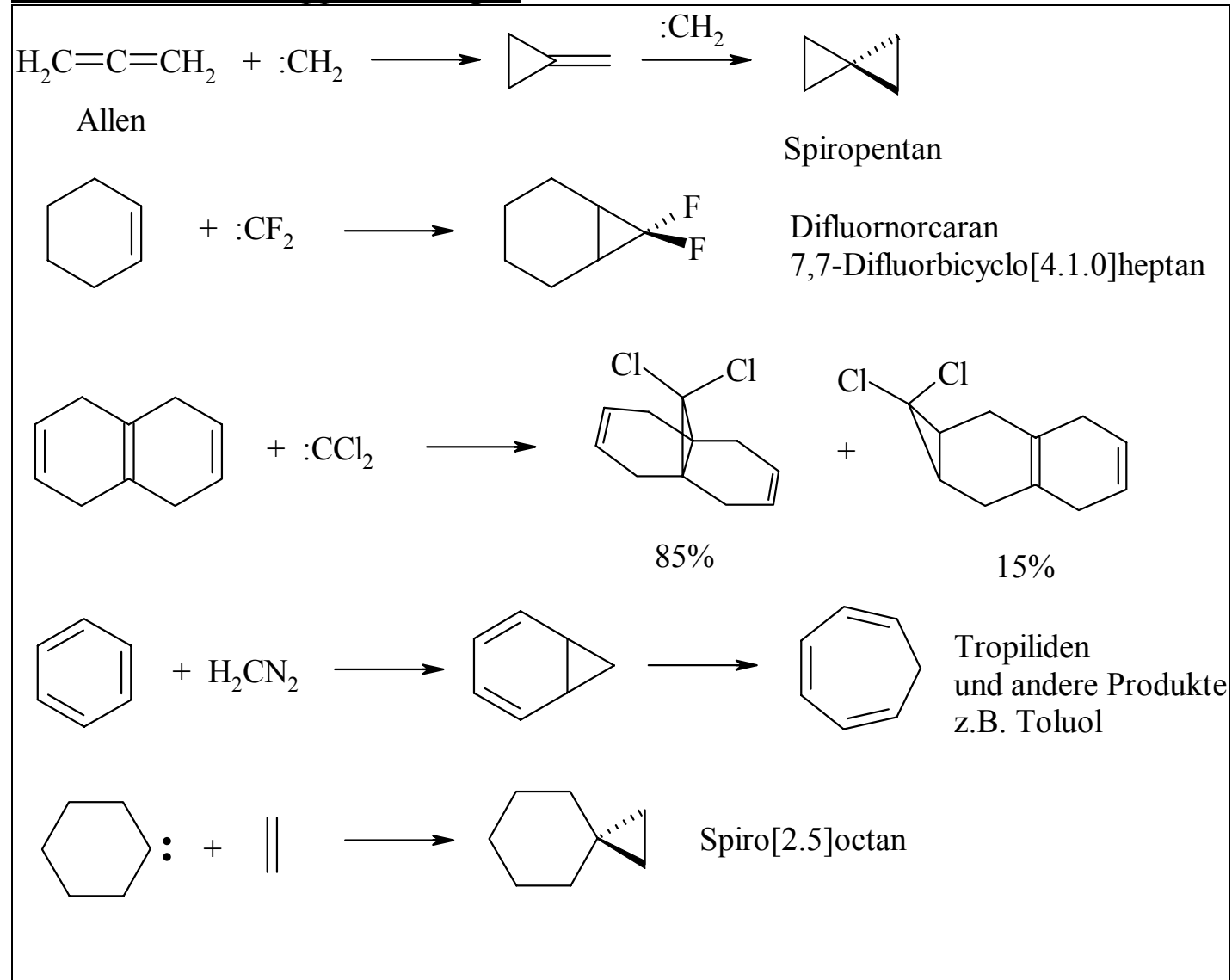
**Wolff-Umlagerung**

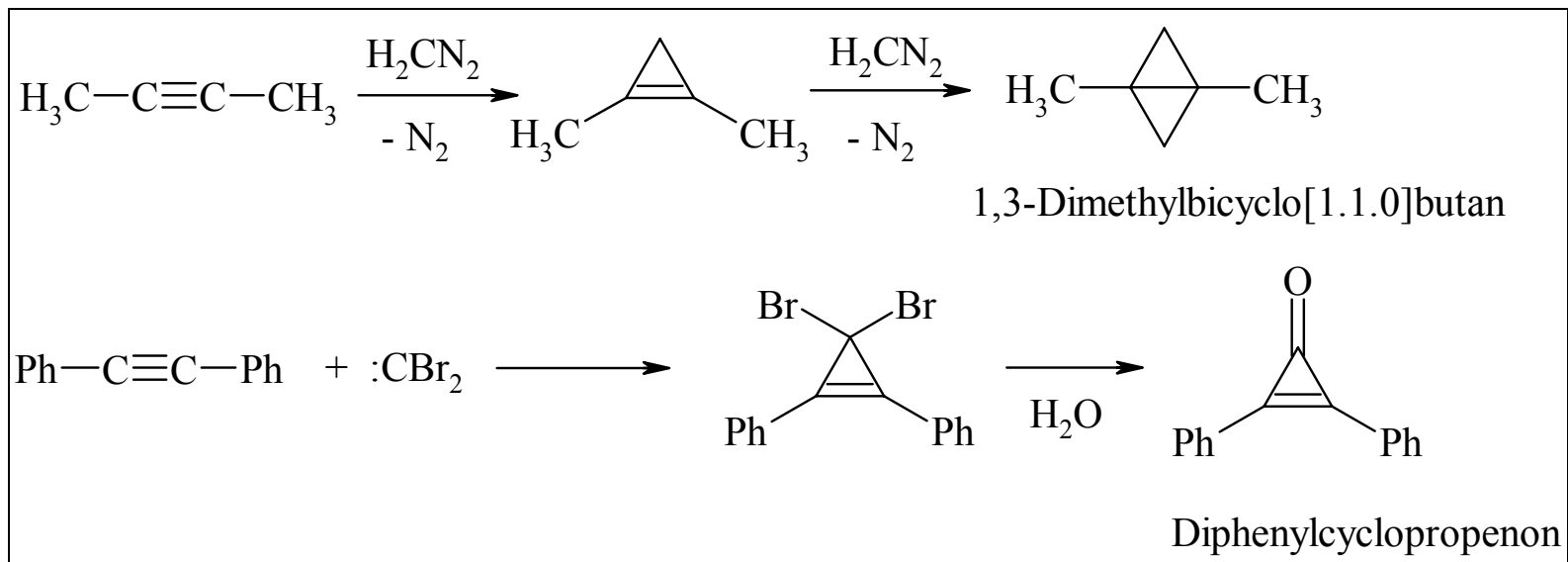
synthetisch wichtigste Carben-Umlagerung, tritt bei der Arndt-Eistert-Synthese auf.



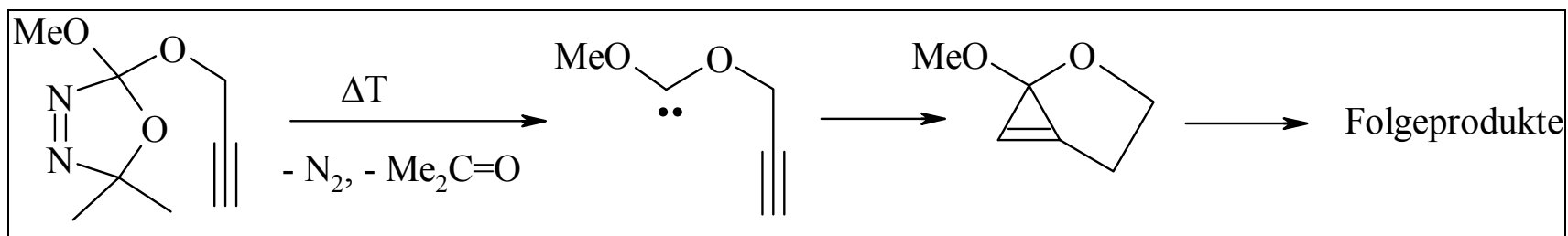
## 6. Einige Beispiele für Synthesen mit Carbenen

### Addition an CC-Doppelbindungen

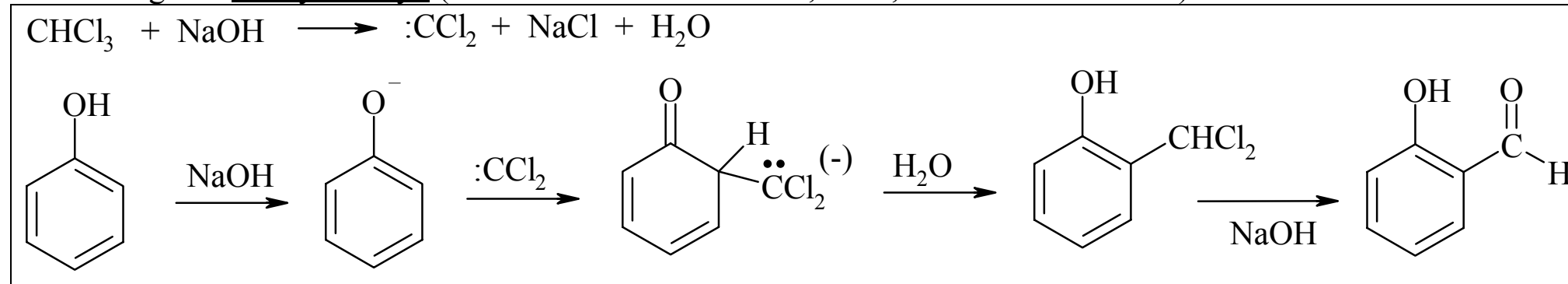


Addition an CC-Dreifachbindungen

## Intramolekulare Addition

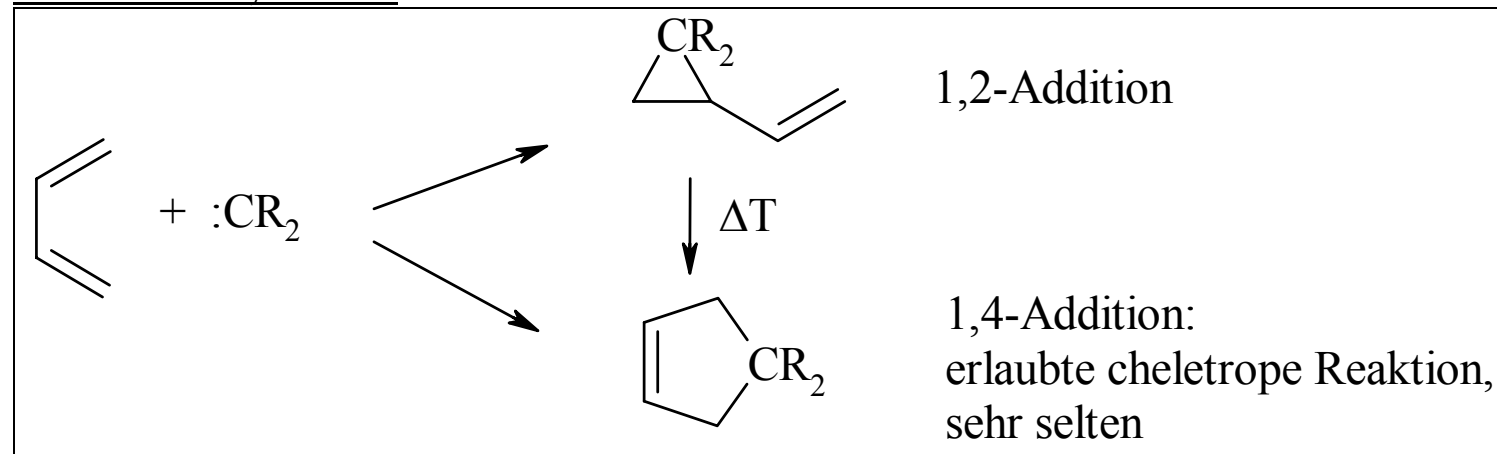


Darstellung von Salicylaldehyd (Reimer-Tiemann-Reaktion, 1876, frühe Carbenchemie)



Schlechte Ausbeute, Verharzung. Das Verfahren wird heute kaum noch angewendet.  
Verbesserung durch Phasen-Transfer-Katalyse. Y. Sasson et al., *Tetrah. Lett.* **1979**, 3753.

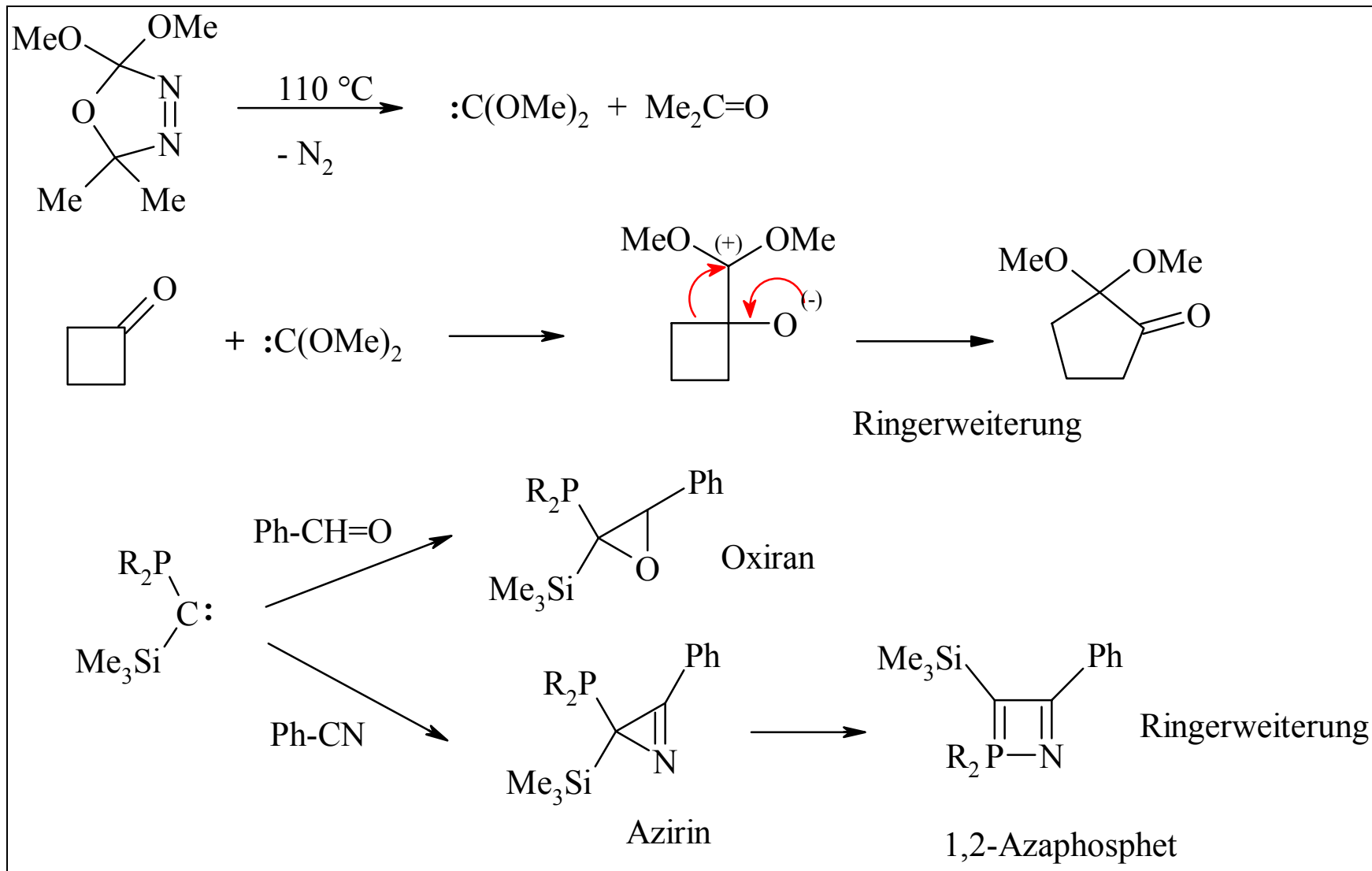
Addition an 1,3-Diene





Addition an  $>C=O$  und  $-C\equiv N$  liefert in der Regel keine Dreiringe.

Beispiele:



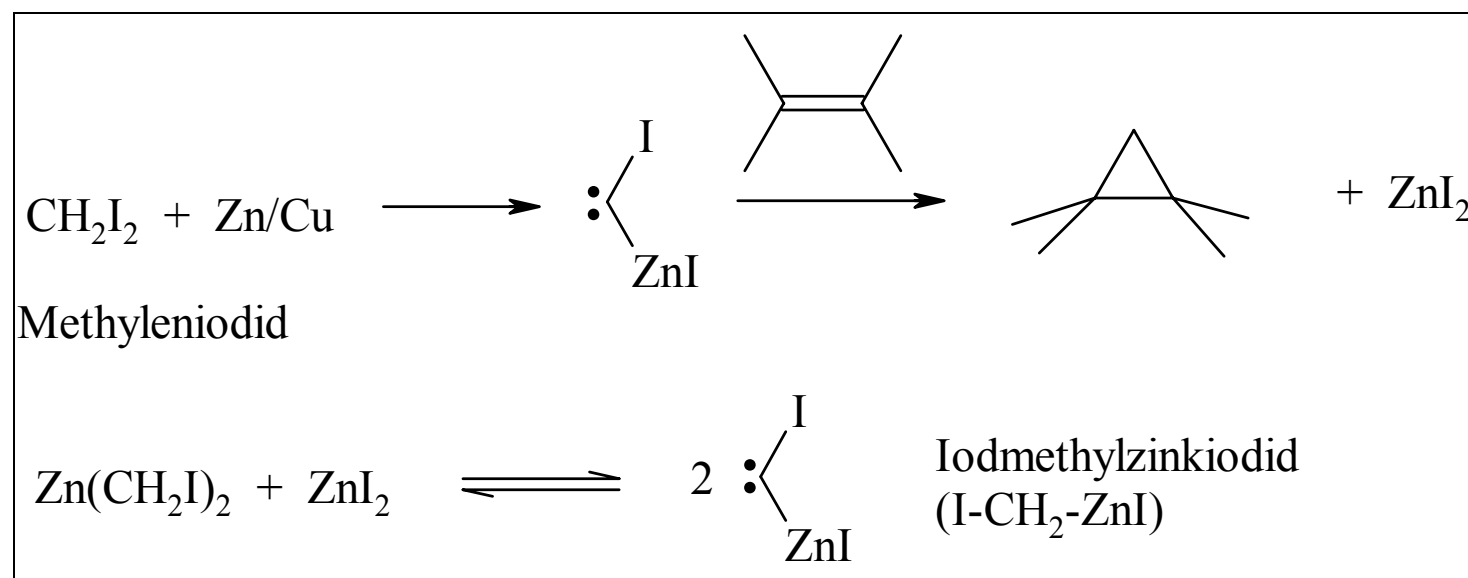


## 7. Carbenoide

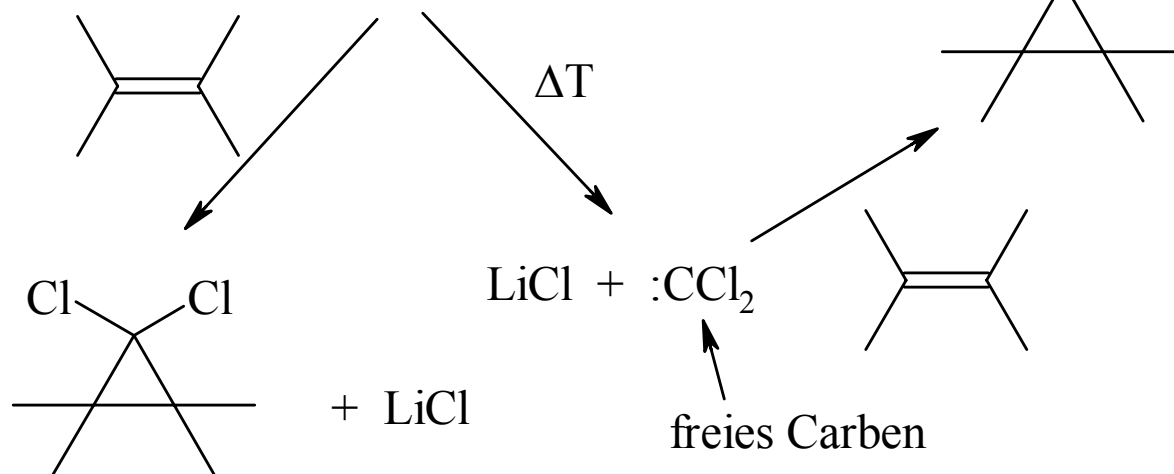
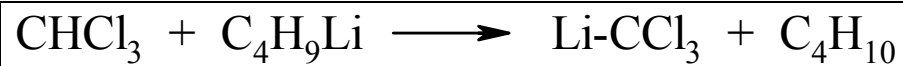
Carben-ähnliche Vorstufen, freie Carbene treten nicht auf. Verhalten sich ~ wie Carbene.

### Simmons-Smith-Reaktion

Stereospezifische Überführung eines Alkens in ein Cyclopropan-Derivat unter  $\text{CH}_2$ -Addition ohne  $\text{CH}$ -Einschubreaktionen. Bei dieser Reaktion tritt kein freies  $:\text{CH}_2$  als Zwischenstufe auf.



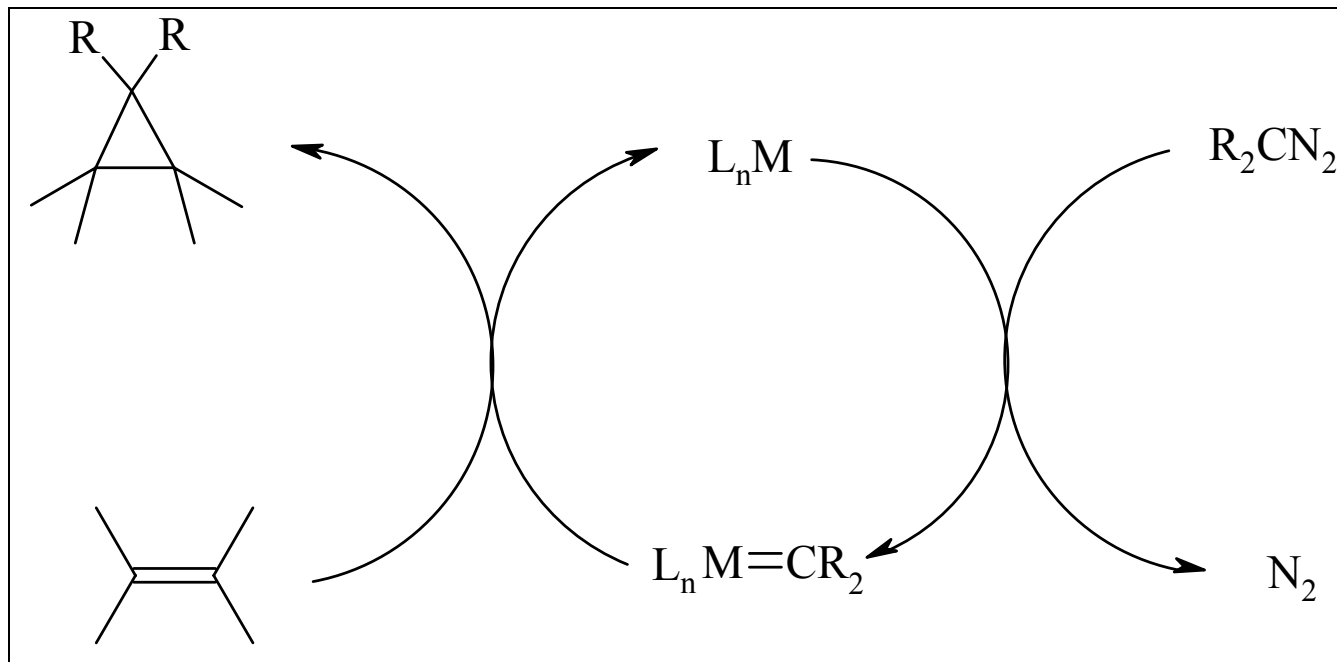
niedrigere Reaktivität als  $:\text{CH}_2$



$\text{Li-CCl}_3$  ist ein Carbenoid

~ Komplex von  $\text{:CCl}_2$  und  $\text{LiCl}$ .

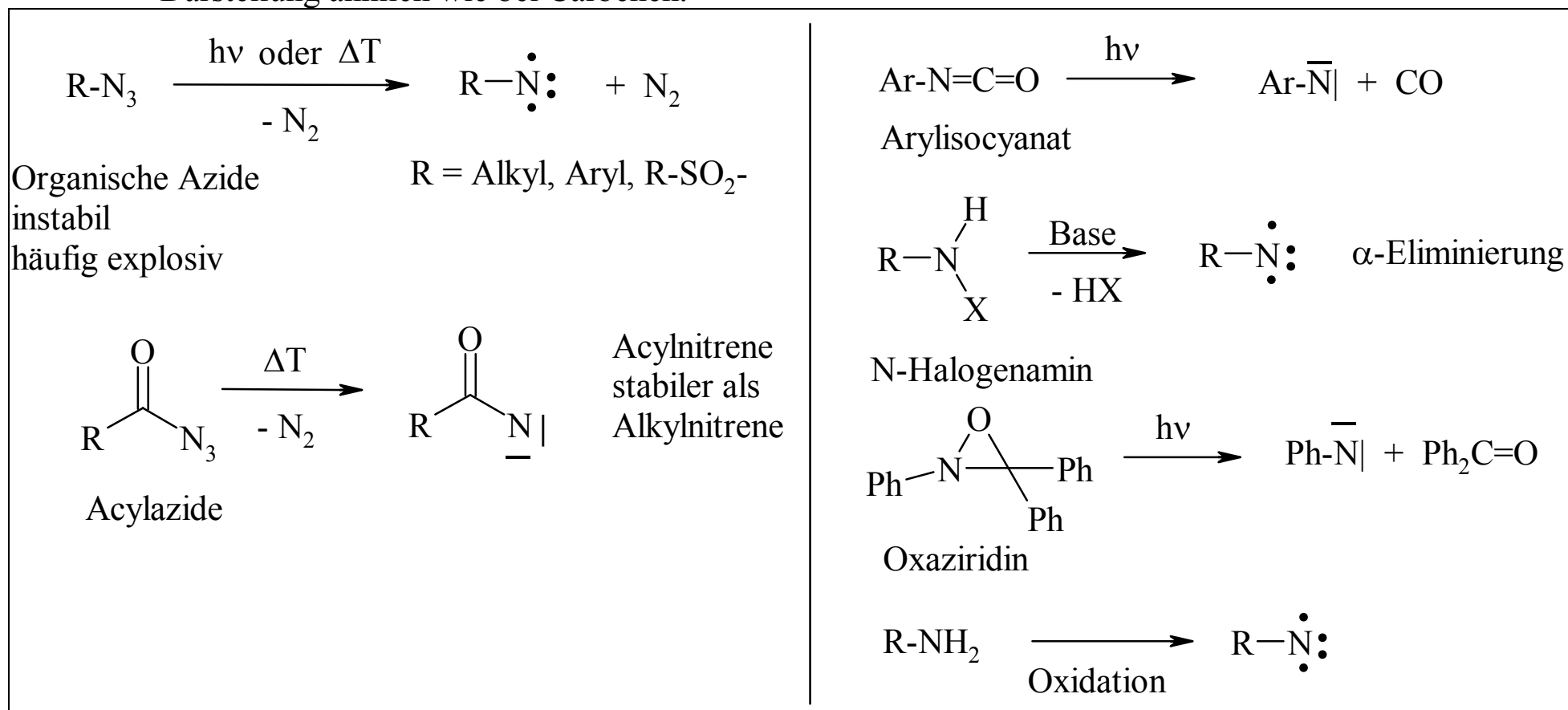
Übergangsmetall-katalysierte Zersetzung von Diazo-Verbindungen  
Cu-Salze, Rh-, Pd-, Mo-Komplexe  $L_nM$



## 8. Nitrene

Zwischenstufen bei wichtigen Reaktionen

- Triplet-Grundzustand. Triplet-Singulett Energiedifferenz (für H-N| 145 kJ/mol) ist größer als bei Carbenen. Starke Donor-Substituenten stabilisieren den Singulett-Zustand.
- Alkylnitrene wurden in einer Inertgas-Matrix bei 4 K isoliert, Arylnitrene bei 77 K.
- Darstellung ähnlich wie bei Carbenen.

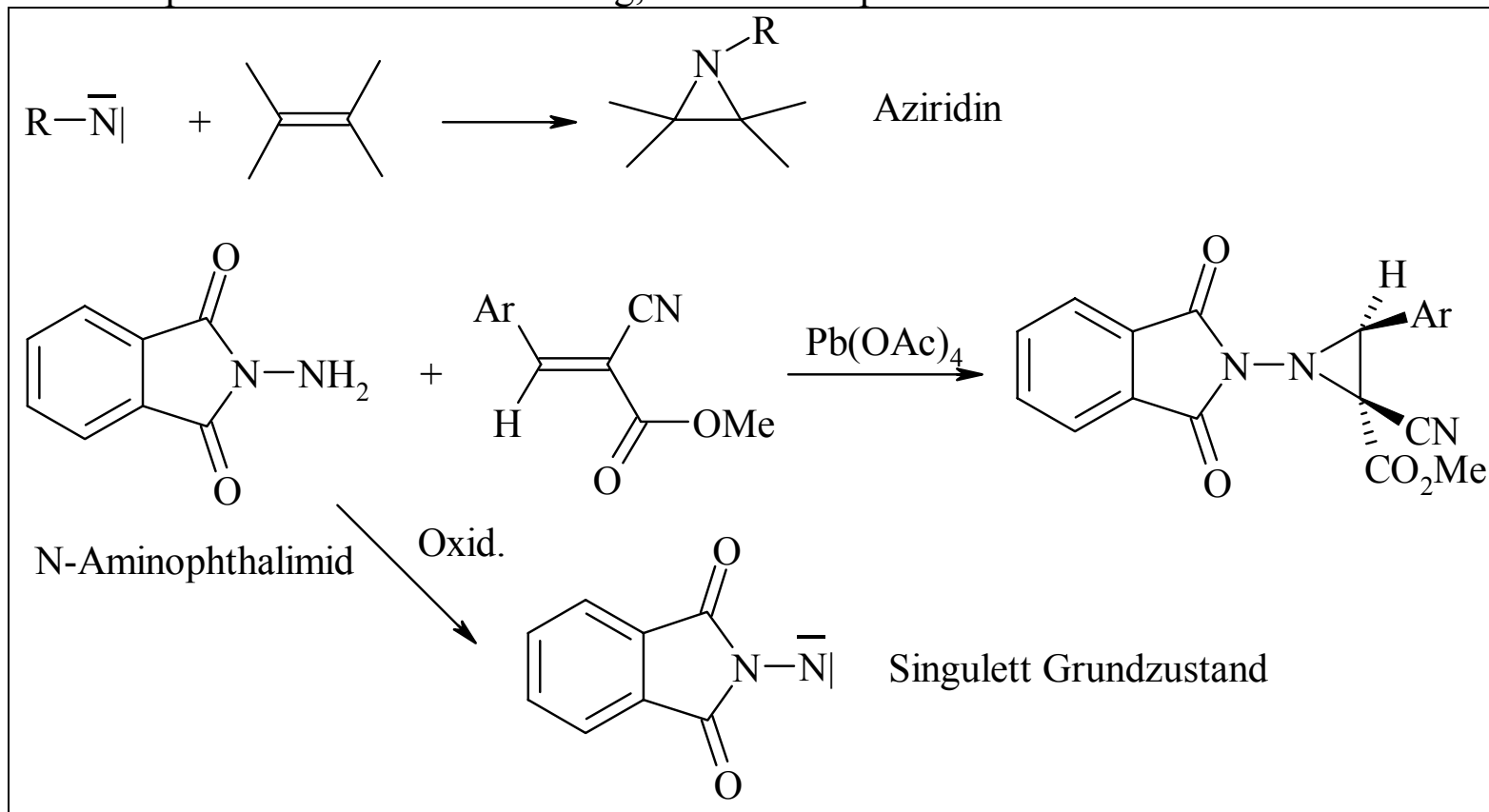


## Reaktionen von Nitrenen

### Addition an Mehrfachbindungen

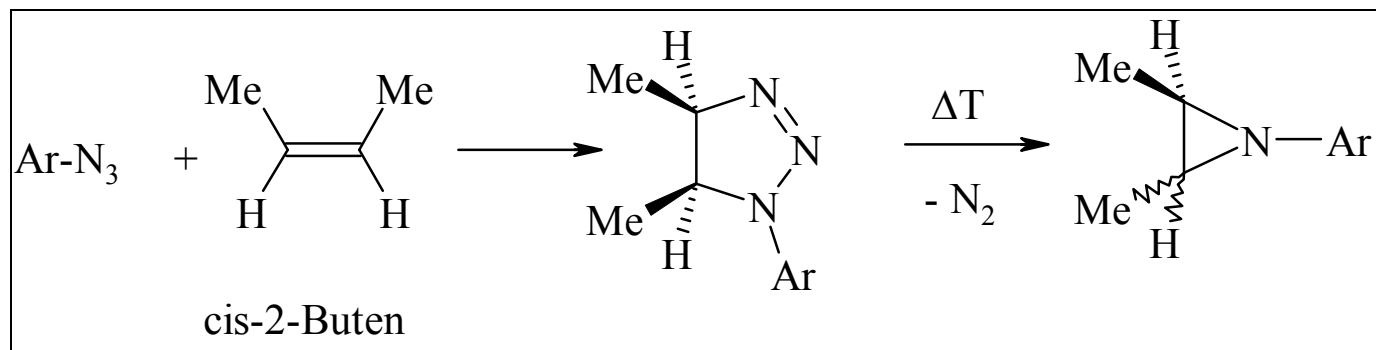
Singulett-Nitren: einstufig, stereospezifisch

Triplet-Nitren: mehrstufig, nicht stereospezifisch

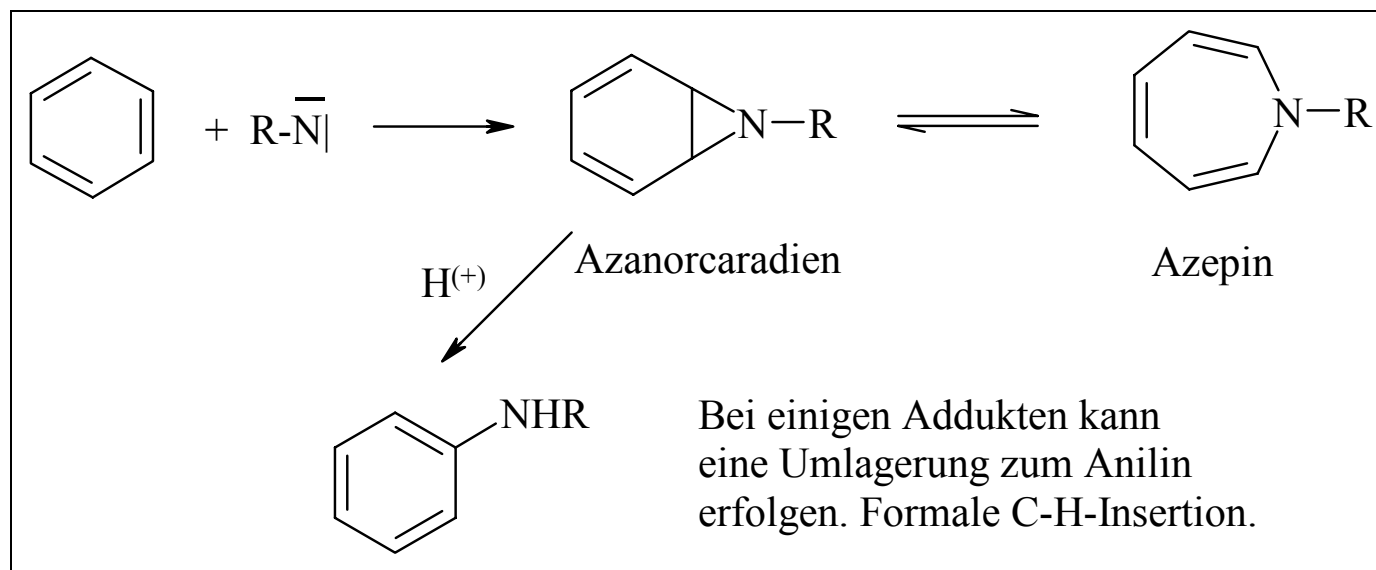


Aminonitrene und andere Singulett-Nitrene addieren sich zumeist stereospezifisch an Alkene.

Arylazide addieren sich in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition an Alkene.

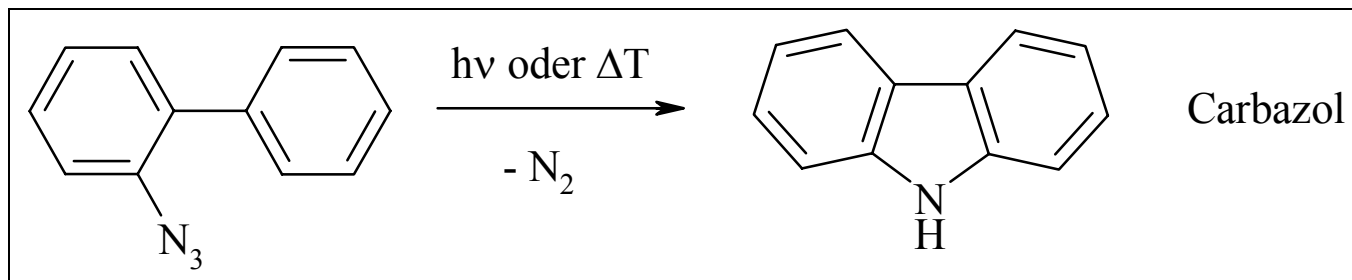
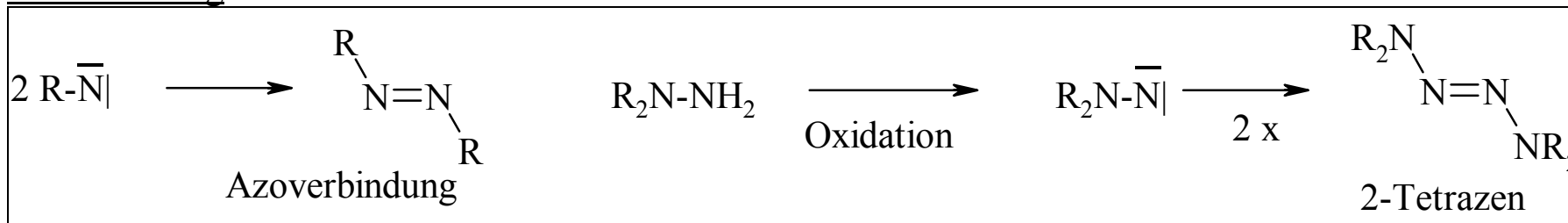


Addition an Arene



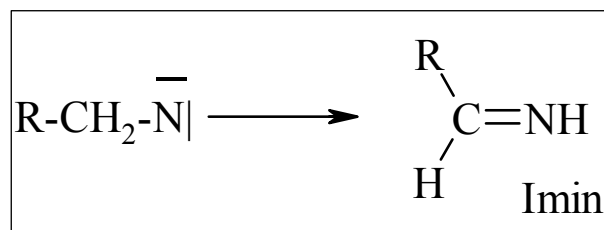
Insertionsreaktionen von Nitrenen

C-H-Insertion wie bei Carbenen

Dimerisierung

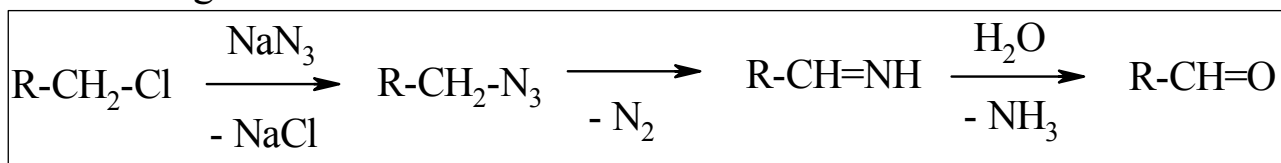
Stereochemie: wie bei Carbenen abhängig vom Spinzustand (Singulett- oder Triplett-Nitren)

Da das Triplett- stabiler ist als das Singulett-Nitren, nehmen Triplett-Produkte zu, wenn die Lebensdauer des Nitrens größer wird. Nitrene sind generell stabiler, damit weniger reaktiv aber selektiver als Carbene.

Umlagerung

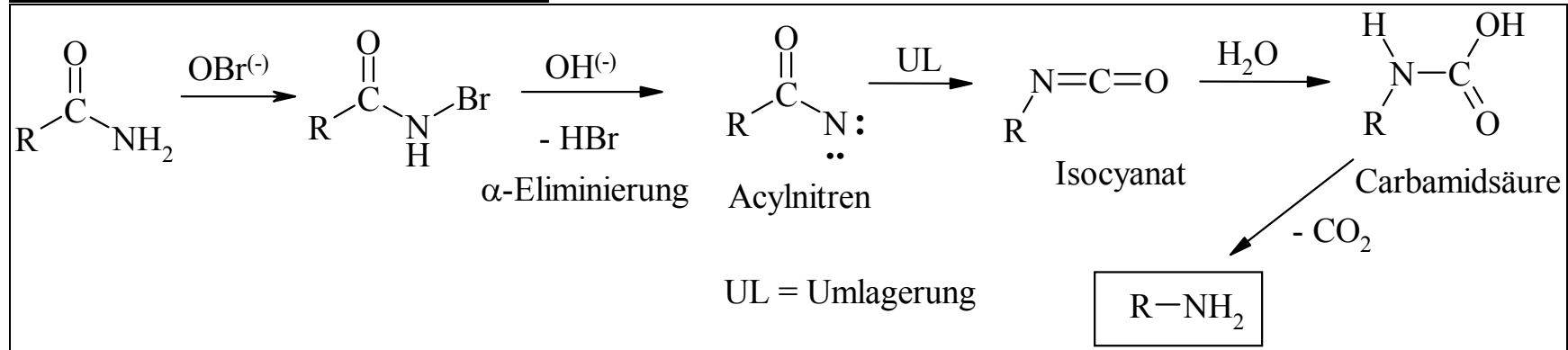
Wanderungstendenz: H &gt;&gt; Aryl &gt; Alkyl

Methode zur Darstellung von Aldehyden und Ketonen aus Halogen-Verbindungen:

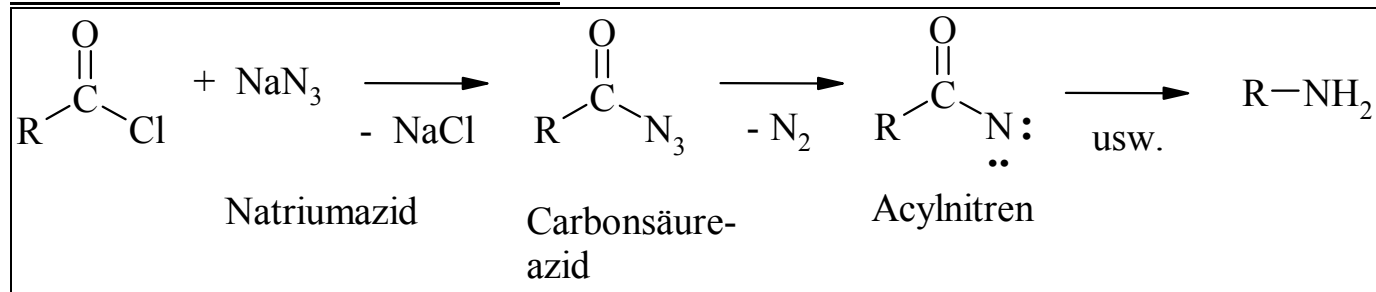


Die **Darstellung primärer Amine** oder anderer Produkte aus Carbonsäure-Derivaten wird häufig über Acylnitrene formuliert:

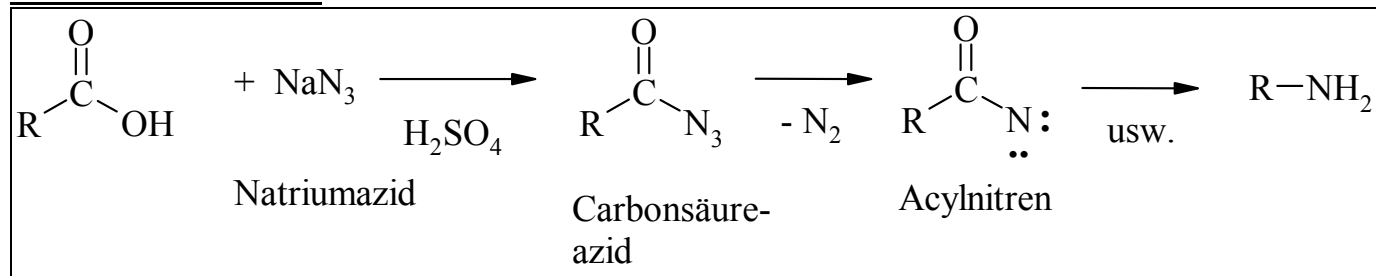
### Hofmann-Abbau von Säureamiden



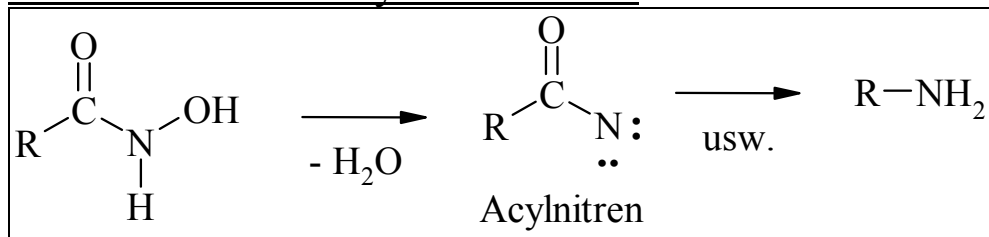
### Curtius-Abbau von Säureaziden



### Schmidt-Reaktion

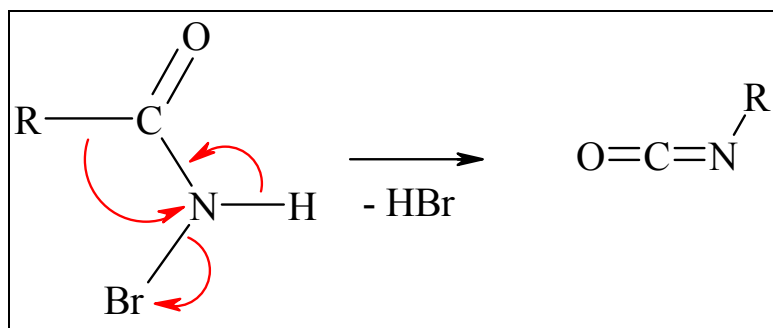




Lossen-Abbau von Hydroxamsäuren

Umlagerung des Acylnitrens  $\approx$  Wolff-Umlagerung von Acylcarben.

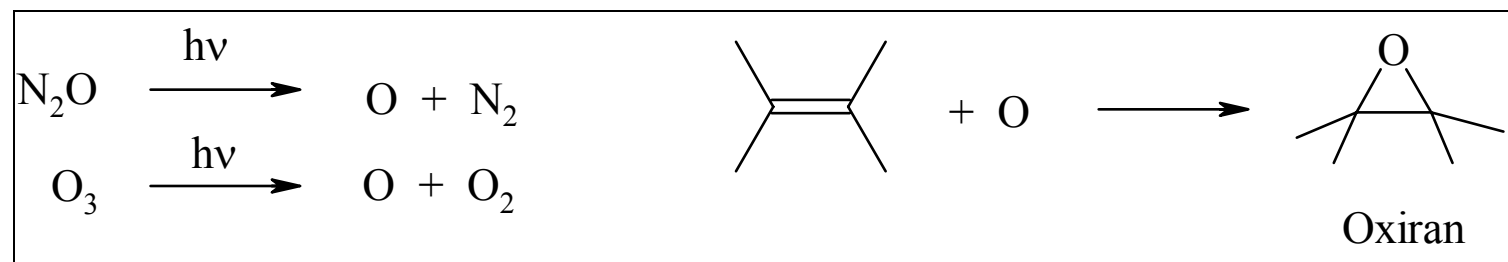
Wahrscheinlich tritt das Acylnitren nicht als Zwischenstufe auf, sondern die Umlagerung erfolgt schon bei der Bildung, konzertierte Reaktion, also keine Nitren-Umlagerung!!! R: Konfigurations-Retention.



**Mit Carbenen und Nitrenen verwandte Spezies**

Isoelektronisch mit  $:\text{CH}_2$  und  $\text{H}-\underline{\text{N}}$  ist das Sauerstoffatom:  $|\underline{\text{O}}|$

Sauerstoffatom: Singulett- und Triplett-Zustand. Singulett-Grundzustand



Silylene:  $:\text{SiR}_2$

Germylene:  $:\text{GeR}_2$

Stannylene:  $:\text{SnR}_2$

Plumbylene:  $:\text{PbR}_2$

Phosphinidine:  $:\underline{\text{P}}\text{R}$

Die Spezies  $:\text{XR}_2$  sind stabiler als Carbene.

Sie zeigen ähnliche Reaktionen.

Bei der Dimerisierung bilden sie schwache  $\pi$ -Bindungen. Deshalb überwiegen Oligomerisierungen:

